

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# Offenlegungsschrift



**PATENTAMT** 

<sup>®</sup> DE 43 32 346 A 1

Aktenzeichen:

P 43 32 346.4

Anmeldetag: Offenlegungstag: 23. 9.93

30. 3.95

(61) Int. Cl.6;

C 09 K 3/10

C 09 D 163/00 F02F 11/00 F16J 15/10 B 32 B 27/38

B 32 B 27/14 // C08L 63/00, C08K 5/09,C08J 3/24,C08G

(7) Anmeider:

Goetze AG, 51399 Burscheid, DE

7 Erfinder:

Linn, Dietmar, Dipl.-Ing., 50354 Hürth, DE

54 Flachdichtung

Eine Flachdichtung aus Graphitmaterial, wie insbesondere eine Zylinderkopfdichtung oder eine Auspuffflanschdichtung für Verbrennungskraftmaschinen, ist ein- oder beidseitig mit einer Epoxidharzbeschichtung versehen, so daß sie bei guter Beständigkeit gegenüber den Abdichtmedien und der Betriebstemperatur, bei guten Hafteigenschaften zu aufgebrachten eiastomeren Auflagen oder Beschichtungen und bei guten, dem Kleben an den Dichtflächen entgegenwirkenden Eigenschaften gleichzeitig auch ohne größere Sicherheitsanlagen in der Serienproduktion unter Betriebsbedingungen hergestellt werden kann.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Flachdichtung, wie insbesondere eine Zylinderkopfdichtung oder eine Auspuffflanschdichtung für Verbrennungskraftmaschinen, bestehend aus gegebenenfalls metallisch verstärktem Graphitfolien- oder Graphitplattenmaterial mit einer einoder beidseitigen Kunstharzbeschichtung und ein- oder beidseitigen ganz- oder teilflächigen elastomeren Auflagen vor allem an den Flüssigkeitsöffnungen.

Anstelle aus Asbestmaterial, werden heute vielfach Flachdichtungen für Verbrennungskraftmaschinen aus Graphitmaterial hergestellte, das meist aus beidseitig auf Metallplatten aufgewalztem gegebenenfalls geblähtem Graphit oder beidseitig auf Metallplatten aufge- 15 klebten Graphitfolien besteht. Nachteilig ist das starke Kleben des Graphits an den abzudichtenden Flanschflächen bei Druckbelastungen und unter Betriebsbedingungen. Graphitdichtungen werden dadurch beim Ausbau im Reparaturfall zerstört, und es müssen nach auf- 20 wendiger Reinigung der Dichtflächen von anhaftenden Graphitteilchen wieder neue Dichtungen beim Zusammenbau eingesetzt werden.

Zur Abhilfe ist es bekannt, die Dichtungen mit Antihaftschichten zu versehen und nach der DE-OS 32 44 595 werden zu diesem Zweck die Dichtungen mit Furanharzen behandelt, so daß sich auf der Dichtung eine Furanharzschicht ausbildet, die am Graphitmaterial durch in das Graphit eingedrungenes Furanharz fest verbunden ist. Der Verbund der Graphitteilchen untereinander verstärkt sich, und es können keine Graphitteilchen bei der Demontage aus der Dichtung ausbrechen.

Andererseits ist es vor allem bei Zylinderkopfdichtungen üblich, zur besseren Abdichtung vor allem rundum 35 die Flüssigkeitsöffnungen oder aber auch gegebenenfalls ganz flächig, Auflagen aus elastomerem Material auf die Dichtung bevorzugt beidseitig aufzutragen und sie mit der Dichtung durch Haftmittel und/oder Aufvulkanisieren fest zu verbinden. Die Haftung von Elasto- 40 meren am Graphitmaterial ist jedoch schlecht, so daß es zu Undichtigkeiten durch Ablösen der Auflagen unter Betriebsbelastungen kommen kann. Es ist bekannt, daß elastomere Auflagen gemäß der DE-OS 32 44 595 besser auf mit Furanharzen beschichteten Graphitdichtungen haften. Die Handhabung der zur Herstellung der Furanharzschichten erforderlichen Gemische aus Furfurylalkohol oder Furfurol mit Härtungskatalysatoren und Kondensationsmittel sowie gegebenenfalls Lösungsmitteln ist jedoch aufwendig und gesundheitsge- 50 fährdend und müßte insbesondere bei der Serienfertigung im Betrieb nur unter dem Einsatz strenger und dadurch unwirtschaftlicher Sicherheitsauflagen erfol-

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe 55 zugrunde, eine Flachdichtung gemäß Oberbegriff des Hauptpatentanspruchs zu schaffen, deren Beschichtung bei guter Beständigkeit unter Betriebsbedingungen, bei guter Haftung gegenüber elastomeren Auflagen und unter Druckbelastung verhindernder Werkzeuge gleichzeitig mit einfachen Mitteln ohne Gesundheitsgefährdung wirtschaftlich vor allem in der Serienfertigung

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch eine 65 Flachdichtung aus Graphitmaterial gelöst, deren Beschichtung aus einem Epoxidharz mit einer niederpolymeren Diglycidylverbindung als Epoxidharzkomponen-

te, mit einem Säureanhydrid als Härter und einem Amin als Beschleuniger hergestellt ist.

Als bevorzugte Epoxidharzkomponente werden niederpolymere Reaktionsprodukte aus Bisphenol A (Dihydroxydiphenylpropan) mit Epichlorhydrin mit einer Viskositāt im Bereich von etwa 15 000 mPa·s anwendet, die unter den Handelsnamen Europox, Rutapox oder Araldit im Handel erhältlich sind.

Die verwendeten Anhydridhärter bestehen bevor-10 zugt aus Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und deren Derivaten. Die Viskosität dieser Härter liegt im Bereich bei etwa 240 mPa · s.

Die katalytisch wirkenden Härtungsbeschleuniger sind bevorzugt aliphatische tertiäre Amine.

Die Epoxidharzrezeptur besteht aus

100 Gewichtsteilen Epoxidharzkomponente 100 Gewichtsteilen Härter 2 Gewichtsteilen Beschleuniger

Die eingestellte Viskosität liegt im Bereich von 2100 bis 2400 mPa·s.

Mit den verwendeten Epoxidharzzusammensetzungen wurden Graphitdichtungen beidseitig beschichtet. Durch die eingestellte Viskosität der Harzzusammensetzung im Bereich zwischen 2100 bis 2400 mPa·s ist die Harzzusammensetzung gut verarbeitbar, und es können problemlos auf einer Walzenlackiermaschine Schichten mit Schichtdicken zwischen 0,1 und 0,8 mm hergestellt werden. Die Vernetzung der Beschichtung erfolgt im Kammerofen während etwa 12 Minuten bei etwa

Die auf der Dichtung entstandenen Schichten sind transparent und kratzfest. Graphitteilchen sind vor dem Herausbrechen aus der Dichtung geschützt.

Elastomere Auflagen und ganzflächige elastomere Beschichtungen, insbesondere aus Silikonelastomeren, haften auf der erfindungsgemäß beschichteten Dichtung gut und sind auch nach Motorversuchen funktionssicher auf der Dichtung befestigt. Ein stärkeres Haften der erfindungsgemäß beschichteten Dichtung an den Dichtflächen des Motors wurde auch nach längeren Motortestläufen nicht festgestellt, und die Dichtung kann auch nach längeren Motortestläufen ohne Zerstörungen ausgebaut und gegebenenfalls sogar wiederverwendet werden.

Gegenüber den Abdichtmedien der Dichtung, dem Motorenöl, Kühlmittel mit entsprechenden Zusätzen, Methanol und heiße Brenngase ist die Dichtung auch bei Dauerbelastung im Motorbetrieb bei Temperaturen zwischen 150 und 200°C beständig und funktionssicher.

Wesentliche Vorteile der erfindungsgemäß eingesetzten Epoxidharzzusammensetzung ergeben sich vor allem aus der einfachen Verarbeitbarkeit. Die Zusammensetzung ist lösungsmittelfrei und gibt aufgrund des niedrigen Dampfdrucks keine gesundheitsgefährdenden Dämpfe ab. Das Arbeiten mit der Epoxidharzzusammensetzung erfordert keine teuren zusätzlichen Sicherheitsvorrichtungen und kann wirtschaftlich auch in der Beschichtungen und bei das Kleben an den Dichtflächen 🔞 Serienproduktion unter normalen Betriebsbedingungen erfolgen.

Durch die Erfindung ist somit eine Flachdichtung aus Graphitmaterial für vor allem Verbrennungskraftmaschinen geschaffen, die aufgabengemäß bei guten Funktionseigenschaften mit einfachen Mitteln ohne Gesundheitsgefährdung wirtschaftlich hergestellt werden kann. Die erfindungsgemäß beschichtete Dichtung ist vor allem in Verbrennungskraftmaschinen mit langer Lebens-

5

dauer einsetzbar, im Sinne der Erfindung ist die Dichtung jedoch auch in anderen Anwendungsfällen unter ähnlicher Belastung als Industriedichtung einsetzbar.

:

١.

#### Patentansprüche

1. Flachdichtung, insbesondere Zylinderkopfdichtung oder Auspuffflanschdichtung für Verbrennungskraftmaschinen, bestehend aus einem gegebenenfalls metallisch verstärkten Graphitfolien- 10 oder Graphitplattenmaterial mit einer ein- oder beidseitigen Kunstharzbeschichtung und ein- oder beidseitig daraufaufgetragenen ganz- oder teilflächigen elastomeren Auflagen vor allem im Bereich der Flüssigkeitsöffnungen, dadurch gekennzeich- 15 net, daß die Kunstharzbeschichtung aus einem Epoxidharz mit einer niederpolymeren Diglycidylverbindung als Epoxidharzkomponente, einem Säureanhydrid als Härter und einem Amin als Beschleuniger hergestellt ist.

2. Flachdichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die niederpolymere Diglycidylverbindung aus einem Reaktionsprodukt von Bisphenol A (Dihydroxydiphenylpropan) mit einer Viskosität im Bereich von 15 000 mPa·s, daß der säureanhydrid- 25 härter aus Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und/oder einem Derivat einer Viskosität im Bereich von 240 mPa·s, und daß der katalytisch wirkende Härtungsbeschleuniger aus einem tertiären Amin besteht.

3. Flachdichtung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz aus

100 Gewichtsteilen Epoxidharzkomponente 100 Gewichtsteilen Härter 2 Gewichtsteilen Beschleu- 35 niger

besteht, und daß die Viskosität des Epoxidharzes im Bereich zwischen 2100 mPa-s und 2400 mPa-s

4. Flachdichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz mit einer Schichtdicke zwischen 0,1 und 0,8 mm auf die Dichtung aufgetragen und auf der Dichtung thermisch ausgehärtet ist.

50

55

60

		• • •

DE 43 32 346 A1

(54) Gasket

#### Col.1, lines 3-10

The invention concerns a gasket, particularly a cylinder head gasket or an exhaust flange gasket for internal combustion engines, comprising graphite film or graphite slab material, possibly reinforced with metal, having an artificial resin coating on one or both sides and an elastomer layer on one or both sides on part or all of the surface, above all at the openings for liquid.

## Col.1, lines 24-33

Providing the seals with anti-adhesion coatings as a remedial measure is known, and according to DE-OS 32 44 595, the seals are treated with furan resins for this purpose so that a furan resin film forms on the seal which is permanently bonded to the graphite material by the furan resin which penetrates into the graphite. The bond of the graphite particles to one another is strengthened and no graphite particles can break off from the seal as it is removed.

## Col.1, lines 43-54

It is known that elastomer layers according to DE-OS 32 44 595 adhere better to graphite seals coated with furan resins. The handling of the mixtures of furfuryl alcohol or furfurol with hardening catalysts and condensation agents necessary for the production of furan resin coatings, as well as, possibly, solvents, is, however, costly and a health hazard and must be performed in operation with the use of strict and therefore non-economical safety facilities, particularly in serial production.

### col.1, line 65 - col.2, lines 1-2

According to the invention, this object is achieved by a gasket made of graphite material whose coating is produced from an epoxy resin with a low molecular weight polymer diglycidyl compound as the epoxy resin component, with an acid anhydride as the hardener and an amine as the accelerator.

#### Col.2, lines 3-12

Low molecular weight polymer reaction products from bisphenol A (dihydroxydiphenylpropane) with epichlorohydrine having a viscosity in the range of approximately 15,000 mPa\*s are used as preferred epoxy resin components, which are commercially available under the trade names Buropox, Rutopox, or Araldit.

The anhydride hardener used preferably consists of phthalic acid anhydride, hexahydrophthalic acid anhydride, and their derivatives. The viscosity of these hardeners is in the range of approximately 240 mPa\*s.

#### Col.2, lines 21-32

The viscosity achieved is in the range of 2100 to 2400 mPa\*s.

With the epoxy resin compositions used, graphite seals were coated on both sides. Due to the viscosity of the resin composition which was achieved, in the range between 2100 to 2400 mPa\*s, the resin composition could be processed well and films with film thicknesses between 0.1 and 0.8 mm could be produced without problems on a roller coating machine. The cross-linking of the coating was performed in the batch furnace for approximately 12 minutes at approximately 180 °C.

#### CLAIMS

- A gasket, particularly cylinder head gasket or exhaust flange gasket for internal combustion l. engines, comprising graphite film or graphite slab material, possibly reinforced with metal, having an artificial resin coating on one or both sides and an elastomer layer on one or both sides on part or all of the surface, above all at the openings for liquid, characterized in that the artificial resin coating is produced from an epoxy molecular weight low resin with a diglycidyl compound as the epoxy resin component, an acid anhydride as the hardener, and an amine as the accelerator.
  - The gasket according to claim 1, characterized in that the low molecular weight polymer diglycidyl compound comprises a reaction product of bisphenol A (dihydroxydiphenylpropane) having a viscosity in the range of 15,000 mPa\*s, the acid anhydride hardener consists of a phthalic acid anhydride, and/or anhydride, hexahydrophthalic acid derivative with a viscosity in the range of 240 and the catalytically-acting hardening accelerator comprises a tertiary amine.

The gasket according to the claims 1 and 2, characterized in that the epoxy resin comprises

100 parts by weight epoxy resin components, 100 parts by weight hardener, 2 parts by weight accelerator,

and the viscosity of the epoxy resin is in the range between 2100 mPa\*s and 2400 mPa\*s.

2.

**LERNER AND GREENBERG P.A** HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100